

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名:ソフトマターの分子・原子レベルでの観察を可能にする低加速高感度電子顕微鏡開発

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

末永 和知 ((独)産業技術総合研究所 ナノチューブ応用研究センター 上席研究員)

主たる共同研究者

木本 浩司 ((独)物質材料研究機構 主席研究員) (平成 18 年 10 月～)

金山 俊克 (日本電子株式会社 グループ長) (平成 19 年 4 月～)

3. 研究実施概要

本プロジェクトは次世代電子顕微鏡開発で、わが国が世界的な先取権を取るために低加速高分解能電子顕微鏡を開発し、それをを用いてソフトマター材料を原子レベルで研究するものである。5 年間の目標としたのは、①高次の球面収差補正機構を有する低加速高性能電子顕微鏡の開発、②高感度元素分析の実現、および③球面・色収差同時補正機構の設計・開発であった。これにより今後ますます重要となるナノカーボンやソフトマターおよび生体高分子などの観察が低損傷でかつ高分解能で可能となる画期的な装置を生み出すことが期待された。

実際得られた顕著な成果としては次の 3 つにまとめられる。

1. 新型球面収差補正装置と色収差装置の独自開発に成功。新しく 3 段 12 極子を主要な構成要素とする「デルタ型」Cs-コレクタを開発し、球面収差に加えて高次幾何収差である 6 回非点までの補正に成功した。具体的には 60kV で 71 mrad まで位相がフラットなレンズ特性を得た。また電場・磁場重畳とコンビネーション凹レンズ効果に基づく新型 Cc コレクタを開発し、Cs/Cc 同時補正にも成功した。
2. 低加速専用 TEM/STEM 装置の実用化成功とそれを使った世界最高の空間分解能(分解能/波長比)の実証。上記のデルタ型 Cs コレクタおよび低加速用に新たに開発した冷陰極電界放出型電子銃を搭載した TEM/STEM 装置(試作 1 号機)において、加速電圧 60kV および 30kV のいずれにおいて、シリコン単結晶の<110> ダンベル像などをつかって、世界最高の分解能/波長比=17 を実証した。
3. 新型低加速 STEM 装置による軽元素単原子の高感度検出に成功。上記の試作 1 号機を応用した低加速 STEM-EELS 実験において、フラーレン中のカルシウム単原子の検出と原子識別に世界で初めて成功した。またグラフェンの末端部の 1 層の炭素原子から EEL スペクトルを観測し、その特異な電子状態を明らかにすることにも成功した。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

- ① 原著論文発表(国内誌 2 件、国際誌 47 件、その他の著作物・総説、書籍 12 件)
- ② 学会招待講演(国内会議 28 件、国際会議 44 件)
- ③ 学会口頭発表(国内会議 10 件、国際会議 10 件)ポスター発表(国内会議 14 件、国際会議 7 件)
- ④ 国内特許出願 3 件、海外特許出願 0 件
- ⑤ 受賞 9 件、新聞等報道発表 6 件、その他の一般誌への発表 4 件

以上のように論文などへの発表件数と招待講演および口頭発表件数は十分であり、新聞などへの報道も十分行われている。論文発表については Nature 誌、Nano lett. 誌、Phys. Rev. Lett. 誌など欧米の一流雑誌に多数発表されており成果は顕著である。ただ、特許出願数についてはやや少ないように思われる。

開発された装置については、上記の目標の①と②は十分に達成されたと考えられる。

プロジェクトを、球面収差補正および低加速STEM観察を主目的とする試作1号機と、色収差と30kVでの高分解能観察を主眼とする試作2号機に分けて進めたのはよいマネジメントであった。試作1号機については60kVと30kVの加速電圧で世界で最高の分解能を実証し、高感度分析の面でもSTEM-EELS法を使って、ナノチューブに内包された金属原子や有機分子の同定に成功し、その動的観察もできている。この装置を使って、話題のグラフェンの原子レベルの電子状態解析に成功しており代表者は世界のトップの座を占めるにいたった。デルタコレクターの性能には卓越したものがあり、外国企業との特許論争もあるようではあるが、早急な実用化を期待したい。

試作2号機については、色収差補正装置は概ね完成して球面収差補正と色収差補正の同時補正が可能であることを実際に示した。色収差補正については先行していたドイツCEOS社のものより、小型でかつ印加電圧も小さい装置で、 $\pm 25\text{eV}$ 損失までの非弾性散乱電子を焦点面に結ばせることに成功している。本プロジェクトの目的は、低加速のゼロロス像での0.1nmの分解能の実現と、それを阻害する非弾性散乱電子の正しい結像にあったので、色収差補正の装置開発プロジェクトとしては概ね十分な段階に達したと考えられる。

ただ、色収差補正装置の軸外収差や電源安定度についてさらなる検討が必要であり、電子顕微鏡の各種モードでの色収差補正の効果を分かりやすい形で示す必要がある。また最初目標に掲げられていた15kVでの観察については今後の実験に期待したい。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

本研究プロジェクトでは、世界の電子顕微鏡技術開発の大きな流れである「レンズの収差補正」とダメージを軽減するための「低加速高分解能観察」および「単原子レベルの物理状態分析」の確立を目指して研究が行われたが、研究目標がわかりやすいことも含め、以前、行われた300kVの高分解能電子顕微鏡開発と同様に大きな話題をよんだ。そのため新聞にもたびたびと取り上げられ、成果公開発表会にも多くの人が聴講した。また観察試料が世界的にも多くの人が研究している炭素ナノチューブ、ホットな話題であったグラフェンであったので、論文としても注目をあびた。

開発された装置については、試作1号機は世界のトップレベルを米国のNION社の開発品と争うことができた。この低加速の装置は、試料ダメージの点で、これから観察がますます必要になってくるソフト材料や生体高分子に適しており、今後のわが国の電顕開発にとってまさに時宜にかなったプロジェクトであったといえる。この成果と本プロジェクトで得られた種々の知見を生かすことにより、低加速高分解能TEM/STEMの商品化が期待できる。

このプロジェクトで得られた成果の先に見えた重要な知見は、「低加速になればなるほど、

試料近傍の観察環境をより高精度・高制御のものにしていかないと何をみているのかわからない、という状況になる」ということである。例えば、真空がよくないと、その残留気体が低速電子によって容易にイオン化し（断面積が大きい）、試料に衝突して観察中の試料を変化させてしまうということである。また残留物によるコンタミネーションも深刻な問題として認識されている。これらの知見は、80年代の「表面科学」の研究のための条件が、再度、ナノやソフトマターの高分解能観察にも必要条件として到来したことを意味し、本プロジェクトの成果は今後の装置開発に重要な一石を投じた。

4-3. 総合的評価

本研究では、次世代電子顕微鏡法の一つの方向である低加速電圧(60kVから30kV)の装置でかつ0.1nmの原子分解能をもつ装置の開発を目指し、そのための必須要素である高次の球面収差補正器と色収差補正器の開発を行った。そのなかで球面収差補正については6回非点収差を補正できる装置を完成した。それを用いて世界で炭素ナノチューブ試料について世界最高レベルの暗視野STEM像観察とEELSマッピングに成功した。また30kVでの観察研究の過程で試料損傷の加速電圧依存性について研究し、今後の装置開発のため

の重要な指針を得た。色収差補正装置については先行したドイツ CEOS 社のものとは異なるオリジナルな装置を案出・開発して、 $\pm 25\text{eV}$ までエネルギーの異なる散乱電子を色収差なく結像することに成功した。

応用の面では、おもに炭素ナノチューブを用い、その中に入れられた軽金属内包フラーレン分子の反応を動的に観察し、ランタン、エルビウム単原子のエネルギーフィルター像を得るのに成功した。グラフェンの末端部の 1 層の炭素原子から EEL スペクトルを観測し、その特異な電子状態を明らかにすることにも成功した。さらに、チタニアナノシートやその他ソフト材料に関する観察も行い、本開発装置の有用性を実証した。今後本プロジェクトの知見をもとに、バイオ材料や薬理材料へ展開していくという方向も十分できており、低加速電圧での観察の今後の進展が大いに期待される。

本プロジェクトは、先に終了した R005 プロジェクトと対になるもので、わが国の次世代電子顕微鏡開発が世界的先取権を獲得するためのものとして行われたが、そのスタートは極めて高いレベルで実現できた。今後は一層の開発成果の国際的広報が望まれる。また、より完成度の高い Cc コレクターの開発に向けて基礎的研究と製品化を目指した研究プロジェクトの継続が強く望まれる。